

HOLE-FILLING MATERIAL FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND PRINTED CIRCUIT BOARD PREPARED BY USING SAME

Patent Number: JP11199759
Publication date: 1999-07-27
Inventor(s): IGAI NORIHIKO; SUMI YASUSHI; OKUYAMA MASAHIKO
Applicant(s):: NGK SPARK PLUG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11199759
Application Number: JP19980064390 19980227
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L63/00 ; C08K3/00 ; H05K3/28
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hole-filling material which exhibits a low shrinkage in the solder reflow step in mounting and can inhibit the occurrence of cracks in build-up layers and to provide a printed circuit board prepd. by using the same.

SOLUTION: A hole-filling material 4 used comprises an epoxy resin compsn. and an inorg. filler and exhibits a shrinkage of 0.1% or lower in the solder reflow step. The epoxy resin compsn. used comprises 70-99 wt.% phenol novolak type and cresol novolak type and 1-30 wt.% bisphenol A type and bisphenol F type. The epoxy resin compsn. and the inorg. filler (e.g. spherical silica) are compounded in a wt. ratio of (10/90)-(40/60). The step of hole filling is conducted at 120-170 deg.C, and the step of solder reflow, at 230-280 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199759

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

H 0 5 K 3/28

H 0 5 K 3/28

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-64390

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-327103

(32) 優先日 平 9 (1997) 11月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 猪飼 憲彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 墨 泰志

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 奥山 雅彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

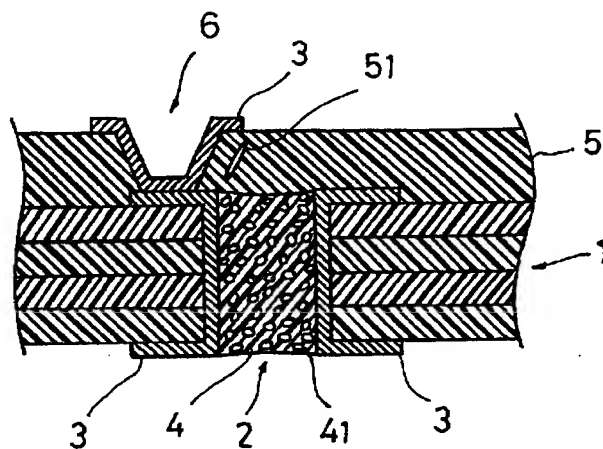
(74) 代理人 弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用穴埋め材及びそれを用いたプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 実装時のはんだリフロー工程における収縮率が小さく、ビルドアップ層におけるクラックの発生が抑えられるプリント配線板用穴埋め材及びそれを用いたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 穴埋め材として、エポキシ樹脂組成物と無機フィラーとを使用し、はんだリフロー工程における収縮率が0.1%以下のプリント配線板用穴埋め材を得る。エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型及びクレゾールノボラック型を70～99重量部、並びにビスフェノールA型及びビスフェノールF型を1～30重量部使用する。また、エポキシ樹脂組成物は10～40重量部、球状シリカ等の無機フィラーは60～90重量部とする。尚、穴埋め工程における加熱温度は120～170℃、はんだリフロー工程における加熱温度は230～280℃とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられる穴埋め材において、穴埋め工程における加熱によって生成する第1硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第2硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とするプリント配線板用穴埋め材。

【請求項2】 上記穴埋め材はエポキシ樹脂組成物と無機フィラーとからなり、上記穴埋め工程における加熱温度が120～170℃であり、上記はんだリフロー工程における加熱温度が230～280℃である請求項1記載のプリント配線板用穴埋め材。

【請求項3】 上記エポキシ樹脂組成物は、(1)フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一方と、(2)ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂のうちの少なくとも一方とを含有し、上記(1)と上記(2)との合計量を100重量部とした場合に、上記(1)は70～99重量部であり、上記(2)は1～30重量部であって、上記エポキシ樹脂組成物と上記無機フィラーとの合計量を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂組成物は10～40重量部であり、上記無機フィラーは60～90重量部である請求項2記載のプリント配線板用穴埋め材。

【請求項4】 上記エポキシ樹脂組成物と上記無機フィラーとの合計量を100重量部とした場合に、上記エポキシ樹脂組成物は10～30重量部であり、上記無機フィラーは70～90重量部である請求項2又は3記載のプリント配線板用穴埋め材。

【請求項5】 プリント配線板のスルーホールに充填して用いられる穴埋め材において、該穴埋め材からなる厚さ100μmのフィルムを150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅5mmの試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、23℃から270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、下記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とするプリント配線板用穴埋め材。

収縮率(%) = [270℃にまで昇温させる前の23℃における試片の長さ - 270℃にまで昇温後、23℃にまで降温させた時点での試片の長さ] / 270℃にまで昇温させる前の23℃における試片の長さ × 100

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプリント配線板用穴埋め材が、スルーホールに充填され、加熱、硬化されていることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線板、特に、多層プリント配線板に設けられたスルーホールに充填して用いられるプリント配線板用穴埋め材及びそれを用いたプリント配線板に関する。本発明の穴埋め材は、密度の高いプリント配線板、特に、多層プリント配線板において有用であり、MPU用ICパッケージなど、過酷な使用条件に晒される各種の情報通信用プリント配線板において使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の性能向上を目的として、プリント配線板において、フォトリソグラフィを利用した配線の高密度化或いはビルドアップ工法による多層化等が種々検討されている。しかし、従来のプリント配線板では、その表面にスルーホールが開孔しており、スルーホール上には配線を形成することができなかった。そのため、スルーホールを回避して配線を引き回すなど、設計上の制約があり、目的とする配線の高密度化や多層化の妨げとなっていた。

【0003】 そこで、最近では、スルーホール内に樹脂を充填し、スルーホール上にも配線し、また、絶縁層をビルドアップし、配線の高密度化或いは多層化を達成しようという方法が開発され、注目を浴びている。

【0004】 上記のようなスルーホールが設けられたプリント配線板は基本的に以下の方法によって製造される。まず、絶縁基板或いは銅張り層板にスルーホールとなる貫通孔を形成し、その内壁面を含む基板の全面に無電解メッキ法によるパネルメッキを施す。その後、メッキレジストを形成し、露光、現像によってパターンニングし、配線部及びスルーホール内に所定厚さのメッキ層を形成する。次いで、メッキレジストを剥離した後、不用のメッキ層をエッチングによって除去し、配線回路を形成する。

【0005】 その後、この配線回路が形成された配線板のスルーホール内に、スクリーン印刷等の手法により絶縁性の穴埋め材を充填し、この穴埋め材を加熱し、硬化させてプリント配線板を製造する。ここで、絶縁性の穴埋め材としては、耐熱性エポキシ樹脂に無機フィラーが添加、混合され、プリント基板との熱膨張の差が抑えられたものが多用されている。そして、既存のビルドアップ工法によって多層化することにより、多層プリント配線板が製造されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記の工程を経て得られる多層プリント配線板は、ICチップ等を搭載するため、はんだリフロー炉などの実装工程に供され、270℃程度の温度で10分間ほど加熱された後、室温にまで冷却される。そして、この冷却時或いはその後の信頼性試験等において、スルーホール上に積層された絶縁層(所謂、ビルドアップ層)にクラックが発生するという

問題がある。このようなビルドアップ層のクラックの発

生原因としては、プリント基板と穴埋め材との熱膨張の差によるものという考えが通説となっている。

【0007】そこで、本発明者らは、このクラックの発生を抑えるため、プリント基板との熱膨張の差が小さい穴埋め材を種々検討してみたが、クラックの発生を抑えることはできなかった。また、穴埋め材の穴埋め工程における硬化温度が高すぎる場合は、プリント配線板が組み込まれた機器の使用環境を模して行われる熱サイクル試験等の熱履歴によって、硬化後の穴埋め材そのものにクラックが発生するとの問題もある。

【0008】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、加熱、硬化後、はんだリフロー炉等、実装工程に供され、比較的高温において再加熱された後、冷却された場合などに、ビルドアップ層におけるクラックの発生が抑えられるプリント配線板用穴埋め材及びそれを用いたプリント配線板を提供することを課題とする。また、本発明では、プリント配線板に実装後、使用環境を模して行われる熱サイクル試験等によって発生する穴埋め材そのものにおけるクラックの発生を抑えることもできる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ビルドアップ層におけるクラック発生の原因が、通説のようにプリント基板と穴埋め材との熱膨張の差にあるのではなく、はんだリフロー時の通常270℃程度の加熱により、事前に加熱、硬化させた穴埋め材の硬化が進み、冷却後、穴埋め材がさらに収縮することが原因であることを見出した。即ち、この硬化において穴埋め材がスルーホール

の長さ方向に収縮し、それによってビルドアップ層に引張応力が発生してクラックを生ずるものである。

【0010】第1発明のプリント配線板用穴埋め材は、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられる穴埋め材において、穴埋め工程における加熱によって生成する第1硬化体をはんだリフロー工程において加熱し、冷却することにより生成する第2硬化体の、上記スルーホールの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とする。尚、この収縮率は下記の式によって表わされる。

収縮率(%) = (スルーホールの長さ方向における第1硬化体の長さ - スルーホールの長さ方向における第2硬化体の長さ) / スルーホールの長さ方向における第1硬化体の長さ × 100

【0011】第1発明において、はんだリフロー工程における上記「第2硬化体」の収縮率が0.1%を超える場合は、ビルドアップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられない。この第2硬化体の収縮を抑えるためには、はんだリフロー工程における加熱、冷却による収縮率が小さい樹脂に無機フィラーを特に高い量比で添加した上記「穴埋め材」を使用することが有効である。

【0012】この樹脂としては、はんだリフロー工程に

おける加熱、冷却による収縮率が小さいものであれば、特に限定されることなく使用することができる。これらの樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂及びユリア樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。また、アクリル樹脂、メタクリル樹脂等、穴埋め工程の温度で熔融し、スルーホールに充填し得る程度の流動性を有する熱可塑性樹脂を用いることもできる。これらの樹脂のうちでは、一般に硬化時の収縮が他の樹脂に比べて小さく、穴埋め材の用途において有用なエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0013】このように、第1発明において、穴埋め材は、第2発明のように、エポキシ樹脂組成物と無機フィラーにより構成することが好ましい。また、エポキシ樹脂組成物を用いる場合、上記「穴埋め工程」における加熱温度が120℃未満では、エポキシ樹脂が十分に硬化しないため好ましくない。一方、この加熱温度が170℃を越えると、はんだリフロー工程におけるビルドアップ層のクラックは抑えられるものの、その後の熱サイクル等の熱履歴によって第2硬化体そのものにクラックが発生する。更に、上記「はんだリフロー工程」における加熱温度が230℃未満では、ICチップ等を実装することが容易ではない。一方、この加熱温度が280℃を越える場合は、エポキシ樹脂が熱劣化を生ずることがあるため好ましくない。尚、エポキシ樹脂組成物とは、少なくとも90重量%のエポキシ樹脂を含有し、これに硬化剤及び無機フィラーを除く充填剤等、各種添加剤が添加された組成物である。

【0014】エポキシ樹脂が、穴埋め材の用途において有用であることは前記のとおりであるが、第3発明では、このエポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂とを併用する。そして、このエポキシ樹脂組成物に無機フィラーを高い量比で添加することにより、熱収縮率が小さく、耐熱性の高い穴埋め材とすることができる。

【0015】第3発明において、上記「フェノールノボラック型エポキシ樹脂」及び上記「クレゾールノボラック型エポキシ樹脂」は、はんだリフロー工程における加熱、冷却による収縮が小さく、且つTgも比較的高く穴埋め材の用途において有用である。しかし、ノボラック型エポキシ樹脂と無機フィラーとからなる穴埋め材では、第2硬化体が硬く脆くなり、この第2硬化体そのものにクラックが発生するとの問題がある。そのため、第3発明では、これらのノボラック型エポキシ樹脂に可とう性に優れる他の種類のエポキシ樹脂を配合する。それによって、第2硬化体の硬さが調整され、第2硬化体そのものにおけるクラックの発生が抑えられる。

【0016】この可とう性に優れるエポキシ樹脂としては、上記「ビスフェノールA型エポキシ樹脂」及び上記「ビスフェノールF型エポキシ樹脂」を使用することが

できる。これらのビスフェノール型エポキシ樹脂は、通常、硬化時の収縮がノボラック型エポキシ樹脂に比較して大きく、T_gも低い。しかし、可とう性が大きく、また、室温における粘度が比較的低いものが多く、吸水率も低い。そのため、ノボラック型エポキシ樹脂にビスフェノール型エポキシ樹脂を配合することにより、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つ硬化後は、適度な硬さとなる穴埋め材とすることができる。尚、エポキシ樹脂のT_gは125℃以上、特に130℃以上、更には140℃以上であり、穴埋め材の25℃における粘度は50000ポイズ以下、特に20000～1000ポイズ、更には10000～500ポイズであることが好ましい。エポキシ樹脂のT_gと穴埋め材の粘度とがこの範囲にあれば、十分な耐熱性を有し、且つスルーホールへの充填の作業性に優れた穴埋め材とすることができる。

【0017】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂の、ノボラック型エポキシ樹脂への配合量が1重量部未満では、第2硬化体が硬くなりすぎ、第2硬化体そのものにクラックが発生することがある。更に、穴埋め材の粘度が高く、スルーホールへの充填が容易ではない。一方、この配合量が30重量部を越える場合は、はんだリフロー工程における第2硬化体の収縮が大きくなり、ビルドアップ層におけるクラックの発生を十分に抑えることができない。また、耐熱性も低下する傾向にある。このビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量は5～25重量部、特に10～20重量部とすることが好ましい。この範囲の配合量であれば、充填し易く、硬化後は適度な硬さを有し、且つはんだリフロー工程における収縮率の小さい穴埋め材とすることができる。

【0018】上記「無機フィラー」としては、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化鉄、電解鉄粉、スレート粉及びタルク等、エポキシ樹脂の充填剤として用いられているものを特に限定されることなく使用することができる。これらの無機フィラーのうち、熱膨張率の小さいシリカがより好ましい。また、穴埋め材の粘度の上昇を抑えつつ、より多量の無機フィラーを添加するためには、球状シリカ等、球状の無機フィラーが特に好ましい。更に、この無機フィラーとしては、その粒度分布が広く、且つ単分散であるよりも粒度分布において2～3個のピークを有するものがより好ましい。

【0019】また、無機フィラーの添加量が60重量部未満である場合、即ち、エポキシ樹脂組成物が40重量部を越えると、はんだリフロー工程における第2硬化体の収縮が十分に抑えられない。一方、無機フィラーが90重量部を越える場合、即ち、エポキシ樹脂組成物が10重量部未満では、穴埋め材の25℃における粘度が50000ポイズを越えて非常に大きくなり、スルーホール内へ充填する際の作業性が低下する。この無機フィラーの添加量は、第4発明のように、エポキシ樹脂組成物を「10～30重量部」とし、無機フィラーを「70～

90重量部」とすることが好ましい。このように無機フィラーの量比を高くすることによって、はんだリフロー工程における第2硬化体の収縮率をより小さくすることができる。

【0020】第5発明のプリント配線板用穴埋め材は、プリント配線板のスルーホールに充填して用いられる穴埋め材において、該穴埋め材からなる厚さ100μmのフィルムを150℃で5時間加熱し、硬化させ、その後、このフィルムを用いて幅5mmの試片を作製し、次いで、該試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、23℃から270℃にまで昇温させた後、23℃にまで降温させた場合に、前記の式によって算出される上記フィルムの長さ方向における収縮率が0.1%以下であることを特徴とする。

【0021】この第5発明は、穴埋め材を実際にスルーホールに充填し、硬化させて、そのはんだリフロー工程における収縮率を評価するものではない。しかし、この方法によって測定した収縮率が0.1%以下である穴埋め材をスルーホールに充填し、穴埋め工程及びはんだリフロー工程において加熱し、冷却した場合に、ビルドアップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられることが確認されている。この第5発明では、このような簡便な方法によって実用に供し得る穴埋め材と、供し得ない穴埋め材とを容易に選別することができる。尚、上記の昇温及び降温の速度は1～5℃/分、特に1～3℃/分、更には2℃/分とすることが好ましい。また、270℃にまで昇温した後、直ちに降温させることが好ましい。

【0022】また、第6発明のプリント配線板では、第1～5発明の穴埋め材がスルーホールに充填され、加熱、硬化されており、ビルドアップ層におけるクラックの発生が十分に抑えられる。そのため、配線の高密度化及び多層化が容易になされ、特に、優れた性能の多層プリント配線板とすることができる。

【0023】従来の穴埋め材では、穴埋め工程において硬化させても、実装時のはんだリフロー工程においてエポキシ樹脂のT_g以上の温度、例えば、270℃程度の温度に晒された場合に、相当な熱膨張を生ずる。そして、この熱膨張の程度がプリント基板のそれとは異なるため、ビルドアップ層にクラックが発生するものと考えられていた。しかし、実際には、この熱膨張の差によってクラックが発生するのではなく、はんだリフロー工程において穴埋め材の硬化がさらに進み、この硬化にともなうスルーホールの長さ方向における穴埋め材の収縮によってビルドアップ層に引張応力が発生し、クラックの発生に至るものと推察される。従って、本発明のようにはんだリフロー工程における収縮率の小さい穴埋め材を使用すれば、その熱膨張係数(CTE)の大小にかかわらずクラックの発生が十分に抑えられるものと考えられる。

【0024】本発明のプリント配線板用穴埋め材では、特に、第3及び第4発明のように、無機フィラーを高い量比で配合するとともに、嵩高い剛直な分子からなるノボラック型エポキシ樹脂を使用している。そのため、硬化時に立体障害によって分子の動きが制限され、収縮率が0.1%以下と非常に小さくなり、ビルドアップ層におけるクラックの発生が抑えられる。また、直線的で可とう性のある分子からなるビスフェノール型エポキシ樹脂を適量併用しているため、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つ使用時の温度変化等によって第2硬化体そのものにクラックが発生することもない。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を詳しく説明する。

実施例1

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-152」）87重量部、
(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂（同、商品名「E-819」）8重量部〔(1)と(2)との合計量を100重量部とした場合、(2)は約8.4重量部である。〕、及びイミダゾール系硬化剤（四国化成株式会社製、商品名「2E4MZ-CN」、以下、硬化剤としてはすべてこのものを使用する。）5重量部からなるエポキシ樹脂組成物40重量部と、平均粒径5 μ mの球状シリカ（株式会社龍森製、商品名「PLV-6」）60重量部とを混合して穴埋め材を調製した。この穴埋め材の25℃における粘度を回転式円筒粘度計によって測定した。

【0026】上記の穴埋め材を樹脂製のシート上にキャスティングし、厚さ100 μ mのフィルム状とした後、150℃で5時間加熱し、エポキシ樹脂を硬化させた。このフィルムから長さ20mm、幅5mmの試片を作製し、チャック間距離を15mmとして、試片の長さ方向に5gの荷重を加えた状態で、TMAによって23℃から270℃にまで2℃/分の速度で昇温させた後、同速度で23℃にまで降温させた。そして、エポキシ樹脂のTg、試片の0～70℃におけるCTE及び収縮率を、得られたTMAのチャートから読み取った。Tgは昇温時の曲線の変曲点として、また、CTEは昇温時の曲線の0～70℃における傾き（温度変化に対する長さの変化量）として求めた。更に、収縮長さ〔昇温前の23℃におけるチャート上での長さの読み－降温後の23℃におけるチャート上での長さの読み（単位； μ m）〕を読み取り、この収縮長さを昇温前の試片の長さで除して収縮率を求めた。

【0027】また、上記の穴埋め材を使用して、多層プリント配線板を作製し、この配線板を270℃に設定されたはんだリフロー炉を通過（所要時間10分）させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0028】実施例2

エポキシ樹脂組成物を30重量部、球状シリカを70重量部とした他は実施例1と同様にして混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0029】実施例3

エポキシ樹脂組成物を25重量部、球状シリカを75重量部とした他は実施例1と同様にして混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0030】実施例4

エポキシ樹脂組成物を15重量部、球状シリカを85重量部とした他は実施例1と同様にして混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0031】実施例5

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-152」）76重量部、
(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂（同、商品名「E-828」）19重量部〔(1)と(2)との合計量を100重量部とした場合、(2)は20重量部である。〕、及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を用いた他は実施例1と同様にして混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0032】実施例6

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-152」）87重量部、
(2) ビスフェノールF型エポキシ樹脂（同、商品名「E-806」）8重量部〔(1)と(2)との合計量を100重量部とした場合、(2)は約8.4重量部である。〕、及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を用いた他は実施例1と同様にして混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬

化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0033】実施例7

(1) 〇クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名「EOCN-4400」）76重量部、(2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社、商品名「E-819」）19重量部
〔(1)と(2)との合計量を100重量部とした場合、(2)は20重量部である。〕、及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を用いた他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたが、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。

【0034】比較例1

エポキシ樹脂組成物を60重量部、球状シリカを40重量部とした他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0035】比較例2

エポキシ樹脂組成物を45重量部、球状シリカを55重量部とした他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0036】比較例3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-828」）95重量部（ノボラック型エポキシ樹脂は用いない。）及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を用いた他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0037】比較例4

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社

製、商品名「E-807」）95重量部（ノボラック型エポキシ樹脂は用いない。）及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を30重量部及び球状シリカを70重量部用いた他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0038】比較例5

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-807」）95重量部（ノボラック型エポキシ樹脂は用いない。）及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を用いた他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0039】比較例6

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名「E-807」）95重量部（ノボラック型エポキシ樹脂は用いない。）及び硬化剤5重量部からなるエポキシ樹脂組成物を60重量部及び球状シリカを40重量部用いた他は実施例1と同様に混合し、その粘度を測定した。その後、フィルム状とし、同様にして硬化させ、TMAによって同様の熱履歴を加え、Tg、CTE、収縮率を測定した。また、この穴埋め材を使用して多層プリント配線板を作製し、同様にしてはんだリフロー炉を通過させたところ、ビルドアップ層においてクラックが発生した。

【0040】参考例

比較例6における同様の組成の穴埋め材をプリント配線板のスルーホール内に充填し、180℃で10時間加熱し、第1硬化体を生成させた。この配線板を270℃に設定されたはんだリフロー炉を通過（所要時間10分）させた。その結果、穴埋め工程における加熱温度が高いため、ビルドアップ層におけるクラックの発生はなかった。しかし、その後、使用環境における温度変化を模して行ったMIL規格によるサーマルサイクル試験（883C、コンディションBによる。-55～+125℃の熱サイクルを500サイクル繰り返した。）によってスルーホール内の第2硬化体そのものにクラックが発生した。

【0041】以上、実施例1～7及び比較例1～6の穴埋め材組成並びに粘度、Tg、CTE、収縮率及びクラックの有無を、それぞれ表1及び表2に示す。尚、表1、表2において、樹脂(a)はノボラック型エポキシ

樹脂、樹脂 (b) はビスフェノール型エポキシ樹脂である。

* 【0042】

* 【表1】

表 1

実施例	穴埋め材組成				粘度(p)	Tg(℃)	CTE(ppm)	収縮率(%)	クラックの有無
	樹脂(a)(wt%)	樹脂(b)(wt%)	(a)+(b):シリカ	硬化剤(%)					
1	E-152(87%)	E-819(8%)	40:60	イソシアネート系 (5%)	3500	145	43	0.08	無
2			30:70		7000		29	0.06	
3			25:75		10000		23	0.026	
4			15:85		30000		18	0.009	
5	E-152(76%)	E-828(19%)	40:60		3100	140	39	0.085	
6	E-152(87%)	E-806(8%)			3000	145	41	0.10	
7	CM400(76%)	E-819(19%)			4500	155	42	0.07	

【0043】

※ ※ 【表2】

表 2

比較例	穴埋め材組成				粘度(p)	Tg(°C)	CTE(ppm)	収縮率(%)	クラックの有無
	樹脂(a)(wt%)	樹脂(b)(wt%)	(a)+(b):シリカ	硬化剤(%)					
1	E-152(87%)	E-819(8%)	60:40	イソシアネート系 (5%)	1500	145	51	0.20	有
2			45:55		3000		49	0.12	
3	—	E-828(95%)	40:60		2200	135	40	0.18	
4		E-807(95%)	30:70		2100	130	27	0.20	
5			40:60		490		42	0.33	
6			60:40		140		61	0.42	

【0044】表1の結果によれば、穴埋め材における球状シリカの量比を高めていった実施例1～4では、シリカの増量とともに収縮率が著しく低下していくことが分かる。また、ノボラック型エポキシ樹脂に対するビスフェノール型エポキシ樹脂の量比が異なる実施例5及び6を比べてみると、ビスフェノール型エポキシ樹脂の量比の高い実施例5のほうが収縮率が小さくなっている。尚、実施例7はノボラック型エポキシ樹脂として、実施例5とは異なる種類のものを用いた例であるが、同程度の収縮率となっている。また、実施例1～7においてCTEは18～43ppmと広範囲な数値となっているが、この差は収縮率にはまったく影響していないことが

★分かる。

【0045】一方、表2の結果によれば、実施例1～4と同じエポキシ樹脂及び球状シリカを使用し、この球状シリカの配合量を40重量部とした比較例1では、収縮率が0.20%と大きくなっていることが分かる。また、球状シリカを55重量部とした比較例2では、収縮率が小さくなるが、それでも実施例に比べれば劣っている。更に、球状シリカは70重量部配合されているものの、ノボラック型エポキシ樹脂を使用していない比較例4でも、収縮率は相当に大きい。また、この比較例4において球状シリカを減量した比較例5及び6では、粘度が大きく低下し、収縮率が急激に大きくなっている。

尚、比較例 5 とはビスフェノール型エポキシ樹脂の種類が異なる比較例 3 では、球状シリカの配合量は同じであるが、収縮率はかなり小さくなっている。

【0046】

【発明の効果】第 1 発明によれば、はんだリフロー工程における穴埋め材のスルーホール長さ方向における収縮率を特定することにより、ビルドアップ層におけるクラックの発生が抑えられたプリント配線板用穴埋め材を得ることができる。また、穴埋め工程及びはんだリフロー工程における加熱温度を第 2 発明のように特定し、穴埋め材の組成を第 3 発明のように特定することにより、収縮率が小さいばかりではなく、スルーホールへの充填の作業性に優れ、且つこの穴埋め材を用いたプリント配線板が組み込まれた機器の使用時に、第 2 硬化体そのも *

* のにクラックを生ずることもない。更に、第 5 発明によれば、簡易な方法によって第 1 発明の穴埋め材であることを確認することができる。

【0047】また、第 6 発明のプリント配線板は、ビルドアップ層におけるクラックの発生が抑えられ、配線の高密度化及び多層化を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】多層プリント配線板のビルドアップ層にクラックが発生した様子を表わす模式図である。

【符号の説明】

1 ; 多層基板、2 ; スルーホール、3 ; メッキ層、4 ; 穴埋め材、41 ; 球状シリカ、5 ; ビルドアップ層、51 ; クラック、6 ; バイアホール。

【図 1】

